





# POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR NON AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND THE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

**Patent number:** JP2001250551  
**Publication date:** 2001-09-14  
**Inventor:** MUNAKATA FUMIO; FUKUZAWA TATSUHIRO; OSAWA YASUHIKO; TANJO TAKEJI; MIHARA TAKUYA; KIMURA TAKASHI; SUNAHARA KAZUO; KAZUHARA MANABU  
**Applicant:** NISSAN MOTOR CO LTD;; SEIMI CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01M4/58; C01G45/00; H01M4/02; H01M10/40  
- **european:**  
**Application number:** JP20000058097 20000303  
**Priority number(s):**

**Also published as:**

 EP1130665 (A1)  
 US6623890 (B2)  
 US2001024753  
 EP1130665 (B1)

**Abstract of JP2001250551**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode active substance for nonaqueous electrolyte secondary cell consisting of lithium-lacking manganese layer composite oxide of a capacity higher than that of a former lithium manganese composite oxides having a spinel structure, and of a tougher cycle resistance in at temperatures higher than that of a lithium manganese composite oxide having a layer structure.

**SOLUTION:** The positive electrode active substance for nonaqueous electrolyte secondary cell is composed of a manganese composite oxide containing lithium of the formula in a composite oxide, having a layered crystalline structure expressed in a general formula of  $\text{LiMO}_2$ , where, M is a manganese composite oxide containing lithium manganese as main element, and a part of lithium in the general formula of  $\text{LiMO}_2$  is lacking in the proportional composition and a part of manganese is substituted by another metal element. The manganese composite oxide containing lithium is expressed, as in the general formula of  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$  and is composed of a manganese composite oxide having a layer form lacking lithium of a crystal structure, that regulates orderly a lithium loss x or substituted amount y for the metal element of Mn site, where a lithium loss x is a rational number in a range of  $0 < x < 1$  and a substituted amount y for the metal element M of Mn site is a rational number in a range of  $0 < y < 1$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-250551

(P2001-250551A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-58097(P2000-58097)

(22) 出願日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72) 発明者 宗 像 文 男

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 福 沢 達 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れたリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなる非水電解質二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 一般式  $LiMO_2$  で代表される層状型結晶構造を有する複合酸化物において、MがMnを主成分とするリチウム含有マンガン複合酸化物であって、一般式  $LiMO_2$  におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物よりなり、リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$  で表われ、リチウム欠損量xが  $0 < x < 1$  の有理数であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが  $0 < y < 1$  の有理数であるよう規則的にリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなる非水電解質二次電池用正極活物質。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $LiMO_2$ で代表される層状型結晶構造を有する複合酸化物において、MがMnを主成分とするリチウム含有マンガン複合酸化物であって、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物よりなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $0 < x < 1$ の有理数であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0 < y < 1$ の有理数であるよう規則的にリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が有理数であって $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たし、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が有理数であって $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすよう規則的にリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすとともに $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた整数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようリチウム欠損量とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項7】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnのサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さ

## 3

らに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項8】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項9】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.1 < x < 0.33$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項10】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が

## 4

定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれる材料を負極に用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項11】一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.1 < x < 0.33$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量の充放電可能なリチウム二次電池を得るこ

とができるリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなる非水電解質二次電池用正極活物質およびこれを正極材料として用いた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の環境問題において、ゼロエミッションである電気自動車の開発が強く求められており、充放電可能な様々な二次電池の中でも、リチウム二次電池は、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいことから、電気自動車用二次電池として期待されている。

【0003】従来のリチウム二次電池用正極活物質としては $\text{LiCoO}_2$ が用いられていたが、使用環境下での安定性、価格、埋蔵量などの面から、自動車の二次電池用正極活物質としてスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )を使用することが現在検討されている(特開平11-171550号公報、特開平11-73962号公報など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、二次電池用の正極活物質として使用される $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は高温での耐久性が十分でなく、電解質中へ正極材料が溶出して負極の性能劣化を招くという問題点があり、そのような問題点を解決する手段として、Mnの一部を遷移金属元素や典型金属元素で置換する手法が試みられている。ところが、高温でのサイクル耐久性を改善する目的で特開平11-71115号公報において示されるようにMnの一部を種々の元素で置換した場合、置換の結果、結晶構造中に歪みが導入され、室温でのサイクル耐久性が悪くなるという問題点があった。さらに、サイクル耐久性の改善を狙い、結晶構造の安定性を向上するために大量の元素置換を行うと、活物質容量の低下を招いてしまうという問題点があった。

【0005】一方、容量の面でいえば、 $\text{LiCoO}_2$ 系(活物質容量140mAh/g)はスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 活物質容量; 100mAh/g)よりも高容量ではあるが、上述したように使用環境下での安定性などが十分ではない。そこで、結晶構造中のLi含有量がスピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )より多く、 $\text{LiCoO}_2$ 系(活物質容量140mAh/g)に比べて使用環境下での安定性により一層優れた高容量リチウム複合酸化物正極活物質の開発が望まれているという課題があった。

【0006】このような高容量型のリチウム二次電池用正極活物質においては結晶構造に基づく化学式中のリチウム含有量により決まることが知られている。そこで、高容量Mn含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出すために、結晶化学的な考察に基づき、新規正極活物質の探索が試みられてきた(特許第2870741号等)。

【0007】近年、 $\text{LiMnO}_2$ 系層状酸化物を用いる

ことにより、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系に比べ2倍以上の正極活物質容量約270mAh/gを有することが見出された(A. Robert and P. G. Burce: Nature, vol. 381 (1996) p499.)。

【0008】しかし、十分な充放電特性は例えば55℃前後で得ることができるものの、室温では1/3程度に活物質容量が低下してしまうという問題点がある。また、十分な充放電特性を確保するために室温以上で充放電を繰り返すと徐々に容量が低下し、良好なサイクル耐久性が確保されないという問題点があった。

【0009】

【発明の目的】本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであって、これまでのスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れたリチウム欠損マンガン層状複合酸化物正極活物質を提供し、この高容量のリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を用いた高性能なリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質は、請求項1に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ で代表される層状型結晶構造を有する複合酸化物において、MがMnを主成分とするリチウム含有マンガン複合酸化物であって、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物よりなるものとしたことを特徴としている。

【0011】そして、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項2に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ で表わされ、リチウム欠損量xが $0 < x < 1$ の有理数であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $0 < y < 1$ の有理数であるよう規則的にリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとしてすることができる。

【0012】また、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項3に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ で表わされ、リチウム欠損量xが有理数であってa/b比( $x=a/b$ )で表わされ、aおよび

bが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たし、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが有理数であって $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすよう規則的にリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとすることができる。

【0013】さらに、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項4に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$ で表わされ、リチウム欠損量xが $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすとともにxの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた整数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共にyの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようリチウム欠損量とMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとする。

【0014】さらにまた、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項5に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量xが $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共にxの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共にyの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとする。

【0015】さらにまた、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項6に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量xが $a/b$ 比

( $x=a/b$ )で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共にxの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共にyの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとする。

【0016】さらにまた、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項7に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量xが $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共にxの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量xが $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共にyの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量yが $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとする。

【0017】さらにまた、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項8に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量xが $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共にxの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量xが $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共にyの組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属

元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとする。ことができる。

【0018】さらにまた、本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質においては、請求項9に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.1 < x < 0.33$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するものとする。ことができる。

【0019】本発明に係わる非水電解質二次電池は、請求項10に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上から

なるリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたものとしたことをことを特徴としている。

【0020】そして、本発明に係わる非水電解質二次電池においては、請求項11に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.1 < x < 0.33$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたものとしたことを特徴としている。

【0021】

【発明の作用】通常のNaCl型MO結晶(ここでMは金属元素、Oは酸素)において、例えば、NiOのような酸化物では結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向にNi層と酸素層とが交互に並んだ結晶構造を有している。また、従来の層状構造 $LiMO_2$ 複合酸化物(MはNi, Co, Mn)では、層状構造リチウムマンガン複合酸化物を例にとれば、酸素層-Mn層-酸素層-Li層-酸素層-Mn層-酸素層と酸素面と金属面が交互に繰り返しながら、さらに金属元素が存在する面(層)が規則的に交互に並んだ結晶構造を有している。

【0022】このようにNaCl型MO結晶と層状構造 $LiMO_2$ 複合酸化物は非常に類似した構造であると考えられる。我々はこの規則的な構造に着目し、層状構造 $LiMO_2$ 複合酸化物がMO結晶ブロックの繰り返しと考えると、層状構造 $LiMO_2$ 複合酸化物はMOブロック[MO]とLiOブロック[LiO]が交互に繰り返された[LiO][MO]ブロックの繰り返しにより構成されたものであると考えられる。

【0023】そこで、従来知られているナトリウムマンガン酸化物 $Na_2/3MnO_2$ の結晶構造について、このブロック構造を適用して考えると、 $Na_2/3MnO_2$ は $[Na_2/3O][MnO]$ と記述することがで



きる。

【0024】これは[NaO][MO]ブロックにおける[NaO]ブロック中のNa占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状構造をなすリチウムマンガ層状酸化物を創出させることが可能であることを示唆するものである。そこで、この考察を[LiO][MO]ブロックに適用すれば[LiO]ブロック中のLi占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状構造をなすリチウムマンガ層状酸化物を創出させることが可能であるという考えに至った。さらに、元来、結晶化学的にLiサイトとMnサイトの違いは小さく、[MO]ブロックにおいても同様にこの考察は適用できるものである。

【0025】しかし、このような層状構造酸化物をリチウム二次電池の正極材料として適用するためには、例えば、マンガ層状酸化物を考えた場合、サイクリックな充放電をさせる際に重要な価数変化を生じるMnの量はできる限り結晶構造中で多いことが望ましい。そのため、単純に[MO]ブロック中のMを欠損させる訳にはいかない。

【0026】一方、特許第2870741号にあるように、化学式 $LiMn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ (Mは置換元素、yは0~0.25の有理数)で表わされる正極活物質を用いると、通常のスピネル型に比べ、容量の向上、耐久性の向上は図られるが、特に、室温以下の低温領域で十分な作動特性は確保されない。すなわち、Mnサイトの置換のみでは結晶中の歪みや化学結合の安定化が十分図られないため、特に、低温域での作動が十分に確保されない。

【0027】今回の陽イオンを欠損させる効果について我々が鋭意検討した結果、欠損と同時に規則的な元素置換量を選ぶことにより結晶中の歪みや化学結合の安定化が行われ、充放電時のサイクル安定性の向上と耐久安定性、電解液との反応の抑制等に優れたマンガ層状複合酸化物正極活物質が得られるという材料設計指針に到達した。

【0028】上述の設計指針に基づき、このブロック構造を適用してマンガ層状複合酸化物正極活物質を考えると、NaCl型 $Li$ 欠損層状複合酸化物 $Li_{1-x}MnO_2$ は $[Li_{1-x}O][MnO]$ と記述することができる。この際、リチウム欠損量 $x$ が規則的に欠損することにより結晶構造が安定化し、サイクル耐久性の向上が図られる。例えば、リチウム欠損量 $x$ は、 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ 、 $2/5$ 、 $1/6$ 、 $1/8$ 、等が可能である。さらに、高温での耐久安定性を保持させるために、Mnサイトを他の金属元素で規則的に置換した $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}MyO]$ というブロック構造が可能であり、例えば、 $x=1/3$ 、 $y=1/2$ のとき $[Li_{2/3}O][Mn_{1/2}M_{1/2}O]$ というブロック構造が可能で

あり、 $M=Ni$ のときの可能な化合物として、 $Li_{2/3}Mn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ が得られる。

【0029】このような高容量層状 $LiMnO_2$ 系正極活物質の問題点を解決するために鋭意研究検討した結果、一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が有理数であり、特に、 $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a<b$ の関係を満たすとともに $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03<x\leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が有理数であり、特に、 $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c<d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03<y\leq 0.5$ であり、さらに加えて、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta\leq 0.2$ であり、特に、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなり、リチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物を設計することにより、サイクル安定性に優れ、従来の層状構造リチウムマンガ層状複合酸化物よりもサイクル安定性に優れ、高容量な新規Mn含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出し、上記した従来の課題が解決できることを見いだして本発明を完成するに至った。

【0030】すなわち、本発明では、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の非水電解液を備えた非水二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物が次の一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、 $Li$ の規則的な欠損量 $x$ が $0.03<x\leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの規則的な置換量 $y$ が $0.03<y\leq 0.5$ であり、さらに加えて、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta\leq 0.2$ であり、特に、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなり、リチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質として用いたものである。

【0031】ここで、リチウム欠損量 $x$ が $0<x<1$ の有理数である(場合によっては $0.1<x<0.33$ 、あるいはまた、 $0.03<x\leq 0.5$ である)ようにしているが、リチウム欠損量が少ないとリチウム含有複合酸化物の定比組成から欠損するリチウム量が少なくなつて $Li$ の充放電中に劣化しやすくなる傾向となるので好ましくなく、また、リチウム欠損量が多すぎると定比組成から欠損するリチウム量が多くなって十分な容量が確保できなくなる傾向となるので好ましくない。



【0032】また、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0 < y < 1$ の有理数である（場合によっては、 $0.03 < y \leq 0.5$ である）ようにしているが、金属元素Mの置換量が少ないとLiの充放電中に劣化しやすくなる傾向となるので好ましくなく、また、金属元素Mの置換量が多くなると十分な容量が確保できなくなる傾向となるので好ましくない。

【0033】さらに、リチウム欠損量 $x$ が上記値を有するものであって $a/b$ 比（ $x = a/b$ ）で表わされ $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすものとしているが、 $a$ および $b$ が1よりも小さく、また、30よりも大きくなるとLi欠損の効果が十分発揮されなくなり、十分なサイクル耐久性が確保されない傾向となるので好ましくなく、さらにまた $a < b$ の関係を満たさないと十分なサイクル耐久性が確保されない傾向となるので好ましくない。

【0034】さらにまた、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が上記値を有するものであって $c/d$ 比（ $y = c/d$ ）で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすものとしているが、また、 $c$ および $d$ が1よりも小さく、30よりも大きくなるとM元素置換の効果が十分発揮されず、サイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくなく、さらにまた $c < d$ の関係を満たさないと十分なサイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくない。

【0035】さらに、リチウム欠損量 $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようにしているが、この $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ よりも大きくなると十分なサイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくない。

【0036】さらにまた、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようにしているが、この $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ よりも大きくなると十分なサイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくない。

【0037】さらにまた、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようにしているが、この酸素不定比量 $\delta$ が0.2よりも大きくなると結晶構造が不安定となり、劣化しやすい傾向となるので好ましくない。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明によるLi欠損マンガン層状複合酸化物を製造するに際しては、マンガン化合物とリチウム化合物と置換金属元素（遷移金属元素や典型金属元素）の化合物等を所定のモル比で均一に混合し、これを低酸素濃度雰囲気下で焼成する工程を採用することができる。

【0039】このうち、マンガン化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、三酸化二マンガン、 $\gamma$ -MnOOH、炭酸マンガン、硝酸マンガ

のマンガン化合物粉末の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好適であり、さらに好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下が良好である。これはマンガン化合物の平均粒径が大きい場合、マンガン化合物とリチウム化合物の反応が著しく遅くなり、不均一な生成物を生じにくくなるためである。

【0040】他方、リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、酢酸リチウム等を用いることができる。そして、好ましくは炭酸リチウムおよび水酸化リチウムであり、また、その平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0041】さらに、遷移金属化合物としては、遷移金属の硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物等を用いることができ、典型金属化合物としては、典型金属の硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物等を用いることができる。

【0042】混合方法としては、マンガン化合物、リチウム化合物および遷移金属化合物または典型金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、マンガン化合物と遷移金属化合物または典型金属化合物から合成したマンガン-遷移金属複合酸化物、典型金属複合化合物とリチウム化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、LiMnO<sub>2</sub>と遷移金属化合物または典型金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、リチウム化合物、マンガン化合物および遷移金属化合物、典型金属化合物の溶液からクエン酸や重碳酸アンモニウム等を用いて共沈法により得る方法などが上げられる。

【0043】そして、好ましくは、マンガン化合物および遷移金属化合物または典型金属化合物を予めイオン交換水に完全に溶解した混合水溶液を水酸化リチウムの水溶液中に滴下を行い共沈生成物を得た後、この共沈生成物と目的組成比に対して不足している量のリチウム化合物とを乾式混合あるいは湿式混合により混合する方法が均質な生成物を得るために最も適している。また、この方法で得られる共沈生成物は焼成を行いマンガン-遷移金属複合酸化物、典型金属複合酸化物とした後、目的組成比に対して不足している量のリチウム化合物と混合して用いても良い。

【0044】焼成は低酸素濃度雰囲気で行う必要があり、好ましくは、窒素あるいはアルゴン、二酸化炭素等の酸素を含まないガス雰囲気下で焼成することが望ましい。また、その際の酸素分圧は $1000 \text{ ppm}$ 以下とするのが良く、好ましくは $100 \text{ ppm}$ 以下とするのが良い。

【0045】焼成温度は $1100^\circ\text{C}$ 以下とするのが良く、好ましくは $950^\circ\text{C}$ 以下とするのが良い。そして、 $1100^\circ\text{C}$ を超える温度では生成物が分解しやすくなる。また、焼成時間は $1 \sim 48$ 時間とするのが良く、好ましくは $5 \sim 24$ 時間とするのが良い。さらに、焼成方法は一段焼成あるいは必要に応じて焼成温度を変えた多段焼成を行っても良い。

【0046】そしてまた、リチウム化合物とマンガン化合物との混合物に、含炭素化合物、好ましくはカーボンブラックやアセチレンブラック等の炭素粉末、クエン酸等の有機物を添加することにより、焼成雰囲気中の酸素分圧を効率的に下げることができる。そして、その際の添加量は0.05～10%であり、好ましくは0.1～2%である。ここで、添加量が少ない場合はその効果が低く、添加量が多い場合は副生成物が生成しやすく、また、添加した含炭素化合物の残存により目的物の純度が低下するため好ましくない。

【0047】本発明による非水電解質二次電池において、上記のリチウムマンガン複合酸化物よりなる正極(物資)と組み合わせて用いられる負極(物資)としては、通常の非水電解質二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能であり、例えば、金属リチウム、リチウム合金、 $\text{SnSiO}_3$ 等の金属酸化物、 $\text{LiCoN}_2$ などの金属窒化物、炭素材料などを用いることができる。そして、炭素材料としては、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素などを用いることができる。

【0048】そして、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、非水溶媒に溶解したものを使用することができる。また、電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ など従来公知のものを用いることができる。

【0049】有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類などが挙げられ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの溶媒を単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。そして、これらの溶媒に溶解される電解質の濃度は0.5～2.0モル/リットルとして用いることができる。

【0050】上記の他に、上記電解質を高分子マトリックスに均一分散させた固体または粘稠体、あるいはこれらに非水溶媒を含浸させたものも用いることができる。そして、高分子マトリックスとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。

【0051】また、正極と負極の短絡防止のためのセパレーターを設けることができ、セパレーターの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースなどの材料の多孔性シートや不織布等が用いられる。

【0052】

【発明の効果】本発明による非水電解質二次電池用正極

活物質では、請求項1に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ で代表される層状型結晶構造を有する複合酸化物において、MがMnを主成分とするリチウム含有マンガン複合酸化物であって、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物よりなるものとしたから、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0053】そして、請求項2に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $0 < x < 1$ の有理数であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0 < y < 1$ の有理数であるよう規則的にリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとすることによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることができ、とくに、リチウム欠損量 $x$ が $0 < x < 1$ の有理数でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0 < y < 1$ の有理数であるよう規則的にリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0054】また、請求項3に記載しているように、一般式 $\text{LiMO}_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で置換されたリチウム含有マンガン複合酸化物において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が有理数であって $a/b$ 比( $x=a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たし、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が有理数であって $c/d$ 比( $y=c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすよう規則的にリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなるものとするによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることができ、とくに、 $x=a/b$ で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数であ

りかつ  $a < b$  の関係を満たし、Mnサイトの金属元素Mの置換量  $y = c/d$  で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすよう規則的にリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するものであるようにしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著大なる効果がもたらされる。

【0055】さらに、請求項4に記載しているように、一般式  $LiMO_2$  におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_2$  で表わされ、リチウム欠損量xが  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数であり、かつ  $a < b$  の関係を満たすと共にxの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた整数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすと共にyの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなるものとすることによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることができ、とくに、xの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、yの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するものとしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0056】さらにまた、請求項5に記載しているように、一般式  $LiMO_2$  におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$  で表わされ、リチウム欠損量xが  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $a < b$  の関係を満たすと共にxの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすと共にyの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、さらに、酸素不定比量  $\delta$  が  $\delta \leq 0.2$  であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなるものとする

ことにより、とくに、酸素不定比量  $\delta$  が  $\delta \leq 0.2$  であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するものとしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0057】さらにまた、請求項6に記載しているように、一般式  $LiMO_2$  におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$  で表わされ、リチウム欠損量xが  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $a < b$  の関係を満たすと共にxの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすと共にyの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内であり、さらに、酸素不定比量  $\delta$  が  $\delta \leq 0.2$  であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとする

ことによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であり、とくに、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0058】さらにまた、請求項7に記載しているように、一般式  $LiMO_2$  におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$  で表わされ、リチウム欠損量xが  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表わされ、aおよびbが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $a < b$  の関係を満たすと共にxの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内でありかつリチウム欠損量xが  $0.03 < x \leq 0.5$  であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量yが  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすと共にyの組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内でありかつMnのサイトの金属元素Mの置換量yが  $0.03 < y \leq 0.5$  であり、さらに、酸素不定比量  $\delta$  が  $\delta \leq 0.2$  であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりな

り、置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとすることによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であり、とくに、リチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり金属置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であると共に置換金属元素MがMnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとしたから、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0059】さらにまた、請求項8に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとするによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物よりも高容量のMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であり、とくに、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるものとするによって、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0060】さらにまた、請求項9に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の

自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するものとするによって、サイクル安定性に優れ、従来のスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物よりも高容量のMnリチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であり、とくに、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するものとするによって、高容量で耐久性に優れたMn含有リチウム複合酸化物正極活物質を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0061】本発明による非水電解質二次電池によれば、請求項10に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガ複合層状酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$ で表わされ、リチウム欠損量 $x$ が $a/b$ 比( $x = a/b$ )で表わされ、 $a$ および $b$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $a < b$ の関係を満たすと共に $x$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつリチウム欠損量 $x$ が $0.03 < x \leq 0.5$ であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $c/d$ 比( $y = c/d$ )で表わされ、 $c$ および $d$ が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ $c < d$ の関係を満たすと共に $y$ の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量 $y$ が $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに、酸素不定比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量 $x$ とMnサイトの金属元素置換量 $y$ を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガ層状複合酸化物よりなり、置換金属元素MがCo, Ni, Fe, Al, Ga, In, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ceのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるリチウム欠損マンガ層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれる材料を負極に用いたものとしたから、高容量でかつ優れたサイクル耐久性を有する非水電解質二次電池とすることができ、EV, HEV用電池としてコンパクトで長寿命性能を発揮する高性能なリチウム二次電池を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0062】そして、請求項11に記載しているように、一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成か

ら規則的に欠損し、かつ、Mnの一部が他の金属元素で規則的に置換された規則置換型リチウム欠損マンガン複合層状酸化物が一般式  $Li_{1-x}Mn_{1-y}MyO_{2-\delta}$  で表われ、リチウム欠損量  $x$  が  $a/b$  比 ( $x = a/b$ ) で表われ、 $a$  および  $b$  が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $a < b$  の関係を満たすと共に  $x$  の組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内でありかつリチウム欠損量  $x$  が  $0.1 < x < 0.33$  であり、Mnサイトの金属元素Mの置換量  $y$  が  $c/d$  比 ( $y = c/d$ ) で表われ、 $c$  および  $d$  が各々1ないし30の自然数から選ばれた数でありかつ  $c < d$  の関係を満たすと共に  $y$  の組成変動幅が  $\pm 5\%$  以内でありかつMnサイトの金属元素Mの置換量  $y$  が  $0.03 < y \leq 0.5$  であり、さらに、酸素不定比量  $\delta$  が  $\delta \leq 0.2$  であるようリチウム欠損量  $x$  とMnサイトの金属元素置換量  $y$  を制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物よりなり、置換金属元素Mが少なくともCrを含有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極に用い、リチウム金属、複合酸化物、窒化物および炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたものとするによっても、高容量でかつ優れたサイクル耐久性を有する非水電解質二次電池とすることができ、EV、HEV用電池としてコンパクトで長寿命性能を発揮するリチウム二次電池を得ることが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

### 【0063】

【実施例】以下、本発明の実施例において比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいふまでもない。そして、これらの実施例1～8においては下記の共沈法に従って正極材料を作成し、実施例9～16および比較例1においては下記の固相混合法に従って正極材料を作成した。この実施例および比較例で得た正極材料は下記の電池の作成で示した密閉型非水溶媒電池セルとして評価を行った。

【0064】(共沈法による合成) 硝酸マンガンを遷移金属元素Mを含有する化合物によってMnと遷移金属元素Mのモル比が所定の値となる混合水溶液を準備した。そして、10%水酸化リチウム水溶液を攪拌しながらpHを9以上に保持しつつ、上記混合水溶液を30分以上かけて滴下を行い茶色スラリーを得た。このスラリーを濾過し、さらにイオン交換水を用いて洗浄を行った。得られた茶色固形分を乾燥後、平均粒径が  $20\mu m$  以下となるまで粉碎を行った。この生成物に対して、化学量論比が下記の表1の  $Li/(Mn+M)$  比となるよう水酸化リチウム一水和物を加え、乳鉢で混合を行った後、アルゴン気流中  $900^\circ C$  にて24時間焼成を行った。得られたリチウムマンガニ遷移金属複合酸化物の化学組成を表1の実施例1～8の欄に示す。

【0065】(固相混合法による合成) 水酸化リチウム一水和物粉末および三酸化ニマンガニ粉末および下記表

1に示す遷移金属元素Mの化合物を所定のモル比に加え、これを乳鉢上に混合させた後、この混合物をそれぞれアルゴン雰囲気下において  $900^\circ C$  で24時間加熱処理を行ない、冷却後、乳鉢を用いて焼成物の粉碎を行い、リチウムとマンガニと遷移金属元素が下記の表1の実施例9～16および比較例1の欄に示すようなモル比になった各正極材料を得た。

【0066】(電池の作成) 得られた正極活物質をそれぞれ、導電材としてのアセチレンブラックおよび結着剤としてのPTFE粉末とを重量比で80:16:4の割合で混合した。この混合物を  $2t/cm^2$  の加圧力で直径12mmの円板状に成形し、得られた成形物を  $150^\circ C$  で16時間加熱処理して正極体とした。次に、直径12mmの円板状リチウム金属とステンレス鋼製の網状負極集電板とを圧着して負極体とした。

【0067】電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で1:1とした混合溶媒に、 $LiPF_6$  を1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。そして、セパレーターとしてはポリプロピレンフィルムを用いた。

【0068】正極の集電体としてはSUS薄板を用い、正極体および負極体はそれぞれリードを取り出したうえで間にセパレーターを介し対向させて素子となし、この素子をばねで押さえながら2枚のPTFE板で挟んだ。さらに、素子の側面もPTFE板で覆って密閉させ、密閉型非水溶媒電池セルとした。また、セルの作成はアルゴン雰囲気下で行った。

【0069】(評価) 上記の密閉型非水溶媒電池セルを用い、 $60^\circ C$  の雰囲気温度において、電圧4.3Vから2.0Vまで  $0.5mA/cm^2$  の定電流で充放電を繰り返して行い、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表1に併わせて示した。

【0070】各実施例を今回活物質の設計指針にあるブロック構造  $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}MyO]$  で記述したものを下記に示す。

【0071】(実施例1) 表1の実施例1の欄に記載の  $Li_{0.67}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$  は、酸素欠損(酸素不定比量)を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[Li_{2/3}O][Mn_{1/2}Co_{1/2}O]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}MyO]$  において  $x=1/3$ 、 $y=1/2$  で  $M=Co$  のときの実施例である。

【0072】(実施例2) 表1の実施例2の欄に記載の  $Li_{0.83}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$  は、酸素欠損(酸素不定比量)を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[Li_{5/6}O][Mn_{1/2}Co_{1/2}O]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[Li_{1-x}O]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/2$  で  $\text{M}=\text{Co}$  のときの実施例である。

【0073】（実施例3）表1の実施例3の欄に記載の  $\text{Li}_0.967\text{Mn}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{29/30}\text{O}] [\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/30$ 、 $y=1/2$  で  $\text{M}=\text{Co}$  のときの実施例である。

【0074】（実施例4）表1の実施例4の欄に記載の  $\text{Li}_0.75\text{Mn}_0.75\text{Co}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{3/4}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Co}$  のときの実施例である。

【0075】（実施例5）表1の実施例5の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Ni}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Ni}$  のときの実施例である。

【0076】（実施例6）表1の実施例6の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.67\text{Fe}_0.33\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/3$  で  $\text{M}=\text{Fe}$  のときの実施例である。

【0077】（実施例7）表1の実施例7の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Al}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Al}$  のときの実施例である。

【0078】（実施例8）表1の実施例8の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Cr}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Cr}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Cr}$  のときの実施例である。

【0079】（実施例9）表1の実施例9の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Ga}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Ga}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Ga}$  のときの実施例である。

【0080】（実施例10）表1の実施例10の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{In}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{In}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{In}$  のときの実施例である。

【0081】（実施例11）表1の実施例11の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Zr}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Zr}$  のときの実施例である。

【0082】（実施例12）表1の実施例12の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{V}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{V}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{V}$  のときの実施例である。

【0083】（実施例13）表1の実施例13の欄に記載の  $\text{Li}_0.75\text{Mn}_0.875\text{Fe}_0.125\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{3/4}\text{O}] [\text{Mn}_{7/8}\text{Fe}_{1/8}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/4$ 、 $y=1/8$  で  $\text{M}=\text{Fe}$  のときの実施例である。

【0084】（実施例14）表1の実施例14の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Nb}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Nb}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$

$[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$  において  $x=1/6$ 、 $y=1/4$  で  $\text{M}=\text{Nb}$  のときの実施例である。

【0085】（実施例15）表1の実施例15の欄に記載の  $\text{Li}_0.83\text{Mn}_0.75\text{Ta}_0.25\text{O}_{2-\delta}$  は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}]$  と記載でき、一般的ブロック構造式  $[\text{Li}_{1-x}\text{O}]$



2- $\delta$ は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

[Li<sub>5/6</sub>O] [Mn<sub>3/4</sub>Ta<sub>1/4</sub>O]  
と記載でき、一般的ブロック構造式 [Li<sub>1-x</sub>O]

[Mn<sub>1-y</sub>MyO] においてx=1/6、y=1/4でM=Taのときの実施例である。

【0086】（実施例16）表1の実施例16の欄に記載のLi<sub>0.83</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>O

2- $\delta$ は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

[Li<sub>5/6</sub>O] [Mn<sub>3/4</sub>Ti<sub>1/4</sub>O]  
と記載でき、一般的ブロック構造式 [Li<sub>1-x</sub>O]

[Mn<sub>1-y</sub>MyO] においてx=1/6、y=1/4でM=Tiのときの実施例である。

【0087】（比較例1）表1の比較例1の欄に記載のLi<sub>1.0</sub>Mn<sub>1.0</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> は、酸素欠損（酸素不定比量）を考慮しないブロック構造記述を用いると

[LiO] [MnO]  
と記載でき、一般的ブロック構造式 [Li<sub>1-x</sub>O]  
[Mn<sub>1-y</sub>MyO] においてx=0、y=0のとき  
の比較例である。

// 【0088】

【表1】

区 分	用いた 遷移金属B化合物	正極材料の組成	$\delta$	サイクル数
実施例1	硝酸コバルト（Ⅱ）	Li <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.14	105
実施例2	硝酸コバルト（Ⅱ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.05	126
実施例3	硝酸コバルト（Ⅱ）	Li <sub>0.967</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.01	113
実施例4	硝酸コバルト（Ⅱ）	Li <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.10	139
実施例5	硝酸ニッケル（Ⅱ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.03	121
実施例6	硝酸鉄（Ⅲ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.06	81
実施例7	硝酸アルミニウム（Ⅲ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.06	119
実施例8	硝酸クロム（Ⅲ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.07	127
実施例9	硝酸ガリウム（Ⅲ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.06	41
実施例10	水酸化インジウム（Ⅲ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.05	33
実施例11	水酸化ジルコニウム（Ⅳ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.04	29
実施例12	酸化バナジウム（Ⅴ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.04	45
実施例13	酸化鉄（Ⅲ）	Li <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.875</sub> Fe <sub>0.125</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.11	73
実施例14	酸化ニオブ（Ⅴ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Nb <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.02	63
実施例15	酸化タンタル（Ⅴ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Ta <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.03	59
実施例16	酸化チタン（Ⅳ）	Li <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0.04	86
比較例1	—	LiMnO <sub>2-<math>\delta</math></sub>	0	10

【0089】この結果、表1に示すように、正極材料の組成が一般式Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>1-y</sub>MyO<sub>2- $\delta$</sub> （MはMnを除く遷移金属元素および典型金属元素、Co、Ni、Fe、Al、Ga、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Crのうちから選択される少なくとも1種以上の元素）で表わされ、望ましくは、Liの規則的な欠損量xが0.03<x≤0.5の有理数であり、Mnサイトの金属元素Mの規則的な置換量yが0.03<y≤0.5の有理数であり、さらに加えて、酸素不定

比量 $\delta$ が $\delta \leq 0.2$ であるようリチウム欠損量xとMnサイトの金属元素置換量yを制御した結晶構造を有するリチウム欠損マンガン層状複合酸化物を正極材料として使用した実施例1～16の各リチウム二次電池では、上記条件を満たしていない複合酸化物を正極材料を使用した比較例1のリチウム二次電池に比べて、サイクル耐久性がかなり向上した高性能な非水二次電池とすることができ、EV、HEV用電池としてコンパクトで長寿命性能が得られることが認められた。



## フロントページの続き

(72)発明者 大 澤 康 彦  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内  
(72)発明者 丹 上 雄 児  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内  
(72)発明者 三 原 卓 也  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内  
(72)発明者 木 村 貴 志  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内

(72)発明者 砂 原 一 夫  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内  
(72)発明者 数 原 学  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内  
Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD06  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL02  
AL03 AL06 AL07 AL08 AL12  
AM03 AM04 AM05 AM07 IU02  
5H050 AA07 AA08 BA15 BA16 BA17  
CA09 CB01 CB02 CB03 CB07  
CB08 CB09 CB12 HA02